

PAT-NO: JP405253581A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05253581 A  
TITLE: TREATMENT OF WASTE WATER  
PUBN-DATE: October 5, 1993

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
TAODA, HIROSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME  
AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL  
COUNTRY  
N/A

APPL-NO: JP04086301  
APPL-DATE: March 10, 1992

INT-CL (IPC): C02F001/72, C02F001/30 , C02F001/32

ABSTRACT:

PURPOSE: To economically treat waste water to obtain safe water by easily and rapidly treating agricultural chemicals, an org. solvent (especially, halocarbon) or a surfactant (especially, one having a side chain) hard to treat by a present activated sludge method under a mild condition in order to take measures to meet serious water pollution.

CONSTITUTION: Water to be treated such as waste water is received in a container whose inside is coated with a titanium oxide film and hydrogen peroxide and a copper ion or a copper salt are added to the water to be treated to irradiate said water with light such as solar rays or water to be treated and hydrogen peroxide are received in a container whose inside is coated with a titanium oxide film containing a copper ion to be irradiated with light. By this method, the org. matter contained in the water to be treated is rapidly and perfectly oxidized and decomposed to carbon dioxide and water to obtain purified water. This waste water treatment method is extremely economical because hydrogen peroxide is inexpensive and the use amount of the copper salt is extremely small and a waste fluid containing a copper ion can be also utilized.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-253581

(43)公開日 平成5年(1993)10月5日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/72	1 0 1	9045-4D		
1/30				
1/32				

審査請求 有 請求項の数 5 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-86301

(22)出願日 平成4年(1992)3月10日

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72)発明者 坪田博史

愛知県名古屋市名東区平和が丘1丁目70番

地 猪子石住宅4棟301号

(74)指定代理人 工業技術院 名古屋工業技術試験所長

(54)【発明の名称】 廃水処理方法

(57)【要約】

【目的】 深刻な水質汚染に対処して、現在行われている活性汚泥法などでは処理し難い農薬や有機溶剤（特にハロカーボン）、界面活性剤（特に側鎖の付いたもの）などを温和な条件で容易にかつ迅速に処理して安全な水を得ることができる経済的な廃水処理法の提供を目的とする。

【構成】 内側に酸化チタン膜を被覆した容器に廃水などの被処理水を入れ、過酸化水素と銅イオンまたは銅塩を加えて太陽光などの光を照射すること、あるいは、銅イオンを添加した酸化チタン膜を内側に被覆した容器に被処理水と過酸化水素を入れて光を照射することにより、被処理水に含まれていた有機物が速やかに炭酸ガスと水などに完全に酸化、分解されて、浄化された水が得られる。本発明による廃水処理法は、用いられる過酸化水素が安価で銅塩の使用量も極く微量であり、銅イオンを含んだ廃液も利用できるため、非常に経済的な方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 内側に酸化チタン膜を被覆した容器に被処理水を入れ、過酸化水素と銅イオンを添加し、光を照射することを特徴とする廃水処理方法。

【請求項2】 内側に酸化チタン膜を被覆した容器に被処理水と過酸化水素と銅塩を入れ、光を照射することを特徴とする廃水処理方法。

【請求項3】 内側に酸化チタン膜を被覆した容器に被処理水と過酸化水素と銅イオンを含んだ廃水を入れ、光を照射することを特徴とする廃水処理方法。

【請求項4】 銅イオンを添加した酸化チタン膜を内側に被覆した容器に、被処理水と過酸化水素を入れ、光を照射することを特徴とする廃水処理方法。

【請求項5】 光を照射すると同時に加熱や攪拌を行うことを特徴とする請求項1または2または3または4記載の廃水処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、下水などの廃水処理法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】水は、空気や土、太陽などととも人間生命維持に不可欠であるが、最近、その貴重な水の汚染が広範囲に進行しており、大きな問題となっている。特に問題になっているのは、1)ハイテク産業やクリーニング業で使われている有機溶剤による地下水や水源の汚染、2)合成洗剤(界面活性剤)など、生活排水による湖・河川の富栄養化や水源の汚染、3)ゴルフ場で使用される農薬の流出による水質の汚染、3)浄水処理に使われる塩素が被処理水中に含まれる有機物と反応することによる有害物質の生成である。

【0003】現在広く行われている廃水処理法は活性汚泥法であるが、この方法は微生物という生き物を用いるため、温度、PH、ガス雰囲気、毒性などの反応条件が厳しく、しかも上述の農薬や有機溶剤(特にハロカーボン)、界面活性剤(特に側鎖の付いたもの)などを分解・除去しにくく、それらに対して無力であるという欠点を持っている。このような生物学的に難分解性の有機物の処理方法としては、活性炭吸着法、化学酸化法、逆浸透法、焼却処理などがあるが、いずれも処理効果や経済性などの点で問題が多い。化学酸化法において用いられる酸化剤としては塩素とオゾンが代表的なものであるが、塩素は酸化力の点や、アンモニウムイオンとの反応性や過剰注入による残留塩素などの点、あるいは被処理水中に含まれる有機物と反応して発ガン性を持つトリハロメタンや有機塩素化合物を生成するなどの問題がある。また、オゾンの場合は設備費、運転費がともに高価であるという欠点を持っている(例えば、北尾高嶺、八橋亮介、水処理技術、Vol.8, No.8, 35 (1976))。そして、焼却処理は希薄溶液の場合、現実的ではない。

【0004】光触媒による排水処理法は、二酸化チタンなどの半導体粉末に光を照射することによって生じる電子と正孔の酸化還元作用を利用して被処理水中に含まれる有機物を分解処理するものであり、無機物を用いるため温度、PH、ガス雰囲気、毒性などの反応条件が厳しくなく、しかも活性汚泥法では処理しにくい有機溶剤のようなものでも容易に分解・除去できるという長所を持っている(例えば、A.L. Pruden and D. F. Ollis, Journal of Catalysis, Vol.82, 404 (1983))。しかしながら、この方法は反応が遅いため処理に時間がかかり、しかも被処理水中に含まれる溶存酸素が無くなると反応が止まってしまうという欠点を持っていた。さらに、光触媒である二酸化チタンなどの半導体粉末を回収するため、処理した水を濾過しなければならないが、光触媒は微粉末であるため目詰まりを起こし、濾過が容易でないという問題があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の点に鑑み、深刻な水質汚染に対処して、活性汚泥法では処理しにくい農薬や有機溶剤(特にハロカーボン)、界面活性剤(特に側鎖の付いたもの)などを温和な条件で容易かつ迅速に処理する経済的な廃水処理法の提供を目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の難分解性の汚染物質の迅速な処理法を開発するために鋭意研究を重ねた結果、二酸化チタンなどの半導体粉末の代わりに酸化チタン膜を用い、それに過酸化水素と銅イオンを加えて光を照射するとOHラジカルが効率良く発生し、それによって難分解性の汚染物質が容易かつ迅速に分解されるという予想外の事実を見出した。本発明はこの知見に基づいてなされたものである。すなわち、内側に酸化チタン膜を被覆した容器に廃水などの被処理水を入れ、過酸化水素と銅塩を加えて太陽光などの光を照射すること、あるいは、鉄イオンを添加した酸化チタン膜を内側に被覆した容器に被処理水と過酸化水素を入れて光を照射することによって難分解性の汚染物質が容易かつ迅速に分解される。この場合、粉末の代わりに酸化チタン膜を使用するため、濾過の必要がなく、過酸化水素はオゾンよりも単位有効酸素量当りの価格がかなり低廉で、高価な設備を必要としないという大きな利点を持っている。

【0007】本発明による方法で用いられる容器の材質は、必要な強度を持っていればコンクリート、ガラス、プラスチック、セラミックス、金属など、何でもよい。また、本発明に用いられる容器は透明であっても不透明であってもよいが、容器内側に被覆した酸化チタン膜が無色透明の場合は、容器も透明の方が光が外側から壁を透過して酸化チタン膜に入射できるため、好都合である。

【0008】本発明による方法で用いられる容器の形状は、角柱状、円柱状、球状、円錐状、瓢箪型、ラグビーボール型など、どのような形であってもよい。また、容器が閉じた形であっても、蓋があってもなくてもよく、円管状や角管状で反応液が流れ出すような形であってもよい。

【0009】本発明による方法で用いられる内側に酸化チタン膜を被覆した容器は、四塩化チタンとアルコールとの反応などによって得られるチタンのアルコキシドからゾルーゲル法によってゲルを作り、ディップコーティング法やスピンコーティング法、塗布法などによって容器の内側にコートした後、焼成して製作してもよいし、チタン製の容器の内側をガス炎などで加熱・酸化して酸化チタンにして製作してもよい。また、CVD法、PVD法、スパッタリング法などによって容器の内側に酸化チタン膜を作製してもよいし、超微粒子の酸化チタンの懸濁液をディップコーティング法やスピンコーティング法、塗布法などによって容器の内側にコートした後、焼成して製作してもよい。その時の焼成温度は500℃程度が最も好ましい。さらに、上述の方法によって製造した酸化チタンを被覆した板あるいは酸化チタン板を組み立てて、容器を製作してもよい。

【0010】こうして得られた、内側に酸化チタン膜を被覆した容器に、廃水などの被処理水を入れ、過酸化水素と銅イオンを加えて太陽光などの光を照射すると、被処理水に含まれていた有機物が速やかに分解され、炭酸ガスと水などに完全酸化される。この場合は、酸化チタン膜を使用しており、過酸化水素も最終的には水に変わるため、処理された水は汙過などの操作がいらず、そのまま放水できる。

【0011】本発明による方法で用いられる銅イオンは、一価の銅イオンだけでなく、二価の銅イオンや、一価の銅イオンと二価の銅イオンの混合物なども挙げられる。本発明による方法で汚染物質を含んだ被処理水に銅イオンを加える方法としては、銅塩を加えたり、銅イオンを含んだ溶液あるいは廃液を加える方法が挙げられる。

【0012】本発明による方法で用いられる銅塩は、第一銅塩だけでなく、第二銅塩や、第一銅塩と第二銅塩の混合物などが挙げられ、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、アンモニウム塩、塩化物や臭化物などのハロゲン化物など、いろいろな塩が使用できるが、ハロゲン化物、硝酸塩あるいは硫酸塩が好ましく、その中でも特に塩化物が好ましい。これは塩素イオンによって反応が加速されるためである。また、本発明による方法で用いられる銅塩は無水塩であっても含水塩であってもよい。

【0013】本発明による方法で用いられる、銅イオンを添加した酸化チタン膜を内側に被覆した容器は、上述の方法によって得られた酸化チタン膜を被覆した容器を第一銅塩または第二銅塩またはそれらの混合物の水溶液

に浸した後、乾燥して製作してもよいし、イオン注入法などによって銅イオンを注入して製作してもよい。また、チタンのアルコキシドからゾルーゲル法によって作ったゲルに銅塩またはその水溶液を添加し、ディップコーティング法やスピンコーティング法、塗布法などによって容器の内側にコートした後、焼成して製作してもよい。超微粒子の酸化チタンの懸濁液に銅塩またはその水溶液を添加し、ディップコーティング法やスピンコーティング法、塗布法などによって容器の内側にコートした後、焼成して製作してもよい。その時の焼成温度は500℃程度が最も好ましい。

【0014】こうして得られた、銅イオンを添加した酸化チタン膜をその内側に被覆した容器に、廃水などの被処理水を入れ、過酸化水素を加えて太陽光などの光を照射すると、被処理水に含まれていた有機物が速やかに分解され、炭酸ガスと水などに完全に酸化される。この場合は、銅イオンが酸化チタン膜に含まれているため、銅イオンや銅塩をほとんど加える必要がない。

【0015】本発明による方法で用いられる光の光源としては、太陽や白熱灯、蛍光灯、ハロゲンランプ、キセノンランプ、水銀灯、UVランプなどが挙げられる。照射する光は可視光のような波長の長い光でもよいが、水の処理速度を上げたい場合には紫外線など、短波長の光を多く含む光を用いてもよい。光の照射は、不透明容器の場合には容器の内部あるいは開口部から行い、透明容器の場合には容器の内部あるいは開口部、外側から行う。このとき、光の照射と同時に加熱を行うと処理速度を上げることができるが、その温度は70℃程度が最も好ましい。また、その際、攪拌を行うと処理速度をさらに上げることができる。

【0016】本発明による方法で用いられる過酸化水素の添加量は、被処理水に含まれている有機物が炭酸ガスや水などに無機化される反応式から化学量論的に求められる。酸化チタン膜を用いる本発明の方法では光の照射によって過酸化水素が生成し、無駄に分解して失われてしまう過酸化水素が少なく、被処理水に含まれている有機物の分解反応が効率的に行われるので、過酸化水素の添加量はほぼ化学量論量でよい。さらに反応効率を上げるためには、マグネシウムやニオブ、チタン、鉄などをドーブした酸化チタン膜を用いてもよいし、さらに色素や白金膜などをコートしてもよい。また、本発明による方法では銅イオンが光の照射により過酸化水素と連鎖的に反応するので、銅イオンあるいは銅塩の添加量は極く微量の触媒量でよい。廃水などの被処理水は既に銅イオンを含んでいることが多いので、銅イオンあるいは銅塩の添加が必要でないこともある。

【0017】こうして廃水などの被処理水に過酸化水素と銅塩を加えて太陽光などの光を照射すると、被処理水に含まれていた有機物が速やかに分解され、炭酸ガスと水などに完全に酸化される。本発明による方法では第一

銅塩だけでなく第二銅塩でも第一銅塩と第二銅塩の混合物でも銅イオンを含んだ溶液あるいは廃液でも使用することができ、反応条件に制限がなく、光を照射するという簡単な方法で廃水を迅速に処理できる。このとき、光の照射と同時に加熱を行うと処理速度を上げることができるが、その温度は70℃程度が最も好ましい。また、その際、攪拌を行うと処理速度をさらに上げることができる。

#### 【0018】

【実施例】本発明の実施例の内特に代表的なものを以下に示す。

#### 【0019】実施例1

有機リン系の農薬である4-ニトロフェニルエチルフェニルホスフィナートの4000ppmの濃度の水溶液を、内側に酸化チタン膜を被覆した硬質ガラス製容器に入れ、12000ppmの過酸化水素と150ppmの塩化第二銅・二水和物を添加し、マグネチックスターラーで攪拌しながら、500Wのキセノンランプの光を1時間20分間照射した。得られた反応液の全有機炭素の量(TOC値)を全有機炭素計を用いて分析した結果、反応液のTOC値は80%減少していた。

#### 【0020】比較例

4-ニトロフェニルエチルフェニルホスフィナートの4000ppmの濃度の水溶液を、内側に酸化チタン膜を被覆した硬質ガラス製容器に入れ、150ppmの塩化第二銅・二水和物を添加し、マグネチックスターラーで攪拌しながら、500Wのキセノンランプの光を1時間20分間照射した。得られた反応液のTOC値を全有機炭素計を用いて分析した結果、反応液のTOC値は10%しか減少していなかった。また、実施例1で塩化第二銅・二水和物を添加しない場合には反応液のTOC値は40%しか減少していなかった。他の有機リン系の農薬である4-ニトロフェニルジエチルホスフェートや、ジエチルベンジルホスフォナート、ジエチル-p-ニトロフェニル チオホスフェート、0,0-ジメチル-S-(1,2-ジカルベトキシエチル)ホスフォロジチオエートの場合も、同様の結果が得られた。

#### 【0021】実施例2

内側に酸化チタン膜を被覆した鉛ガラス製容器を2g/1の塩化白金酸カリウムのエタノール水溶液に入れ、マグネチックスターラーで攪拌しながら、100Wの水銀ランプの光を4時間照射し、酸化チタン膜の表面に白金をコートした。この容器にトリクロロエチレンの400ppmの濃度の水溶液を入れ、600ppmの過酸化水素と20ppmの酢酸銅を添加して、マグネチックスターラーで攪拌しながら500Wの白熱灯の光を1時間照射した。得られた反応液に含まれるTOC値を全有機炭素計を用いて分析した結果、反応液のTOC値が95%減少しており、トリクロロエチレンの95%が分解していることが分かった。

#### 【0022】比較例

実施例2で作製した容器に400ppmの濃度のトリクロロエチレンの水溶液と20ppmの酢酸銅を入れ、マグネチックスターラーで攪拌しながら500Wの白熱灯の光を1時間照射した。得られた反応液のTOC値を全有機炭素計を用いて分析した結果、反応液のTOC値は11%しか減少していなかった。また、実施例2で酢酸銅を添加しなかった場合には反応液のTOC値は45%しか減少しなかった。

#### 【0023】実施例3

内側に酸化チタン膜を被覆した直径8mm長さ30cmの石英ガラス製の円管を硫酸第二銅の10%溶液に浸して乾燥した後、その中を300ppmの濃度のテトラクロロエチレンの水溶液に500ppmの過酸化水素を添加した50℃の溶液をゆっくり流下させながら、外側から500Wのキセノンランプの光を1時間照射した。得られた反応液のTOC値を全有機炭素計を用いて分析した結果、反応液のTOC値は93%減少していた。

#### 【0024】比較例

実施例3と同様にして300ppmの濃度のテトラクロロエチレンの水溶液の50℃に加熱した溶液をゆっくり流下させながら外側から500Wのキセノンランプの光を1時間照射した。得られた反応液のTOC値を全有機炭素計を用いて分析した結果、反応液のTOC値は20%しか減少していなかった。

#### 【0025】実施例4

硝酸第二銅を添加した酸化チタン膜をその内側に被覆したアルミナ容器に、活性汚泥処理が困難なエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムの1%溶液を入れ、3%の過酸化水素を添加し、攪拌しながら、500WのUVランプの光を1時間照射した。得られた反応液のTOC値を全有機炭素計を用いて、また、COD値(化学的酸素要求量)をCOD測定装置によって分析した結果、反応液のTOC値は85%、また、COD値も80%減少していた。

#### 【0026】比較例

実施例4と同様の容器に、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムの1%溶液を入れ、攪拌しながら、500WのUVランプの光を1時間照射した。得られた反応液のTOC値を全有機炭素計を用いて、また、COD値をCOD測定装置によって分析した結果、反応液のTOC値も、COD値も約10%しか減少していなかった。

#### 【0027】実施例5

80ppmの濃度の合成洗剤(アルキルベンゼンスルホン酸)の水溶液を、内側にニオブドープの酸化チタン膜を被覆した硬質ガラス製容器に入れ、300ppmの過酸化水素と20ppmの銅イオンを含んだ廃水を加え、マグネチックスターラーで攪拌しながら太陽光を1時間半照射した。得られた反応液のTOC値を全有機炭素計を用いて、また、アルキルベンゼンスルホン酸の濃度を

7

メチレンブルー法によって分析した。その結果、反応液のアルキルベンゼンスルホン酸の濃度は8ppmに減り、TOC値も90%減少していた。

【0028】比較例

実施例5と同様の容器に80ppmの濃度の合成洗剤（アルキルベンゼンスルホン酸）の水溶液を入れ、マグネチックスターラーで攪拌しながら太陽光を1時間半照射した。得られた反応液のTOC値を全有機炭素計を用いて、また、アルキルベンゼンスルホン酸の濃度をメチレンブルー法によって分析した。その結果、反応液のアルキルベンゼンスルホン酸の濃度は70ppmとあまり変わらず、TOC値も13%しか減少していなかった。また、実施例5で銅イオンを含んだ廃水を添加しなかった場合には反応液のTOC値及びアルキルベンゼンスルホン酸の濃度が5%しか減少しなかった。

【0029】実施例6

300ppmの濃度のクロロホルムの水溶液を、内側に酸化チタン膜を被覆した硬質ガラス製容器に入れ、250ppmの過酸化水素と25ppmの塩化第一銅を添加し、マグネチックスターラーで攪拌しながら30Wの蛍光灯を10本用いて光を1時間20分間照射した。得られた反応液のTOC値を全有機炭素計を用いて分析した結果、反応液のTOC値は83%減少していた。

【0030】比較例

実施例6と同様の容器に300ppmの濃度のクロロホルムの水溶液と25ppmの塩化第一銅を入れ、マグネ

8

チックスターラーで攪拌しながら30Wの蛍光灯を10本用いて光を1時間20分間照射した。得られた反応液のTOC値を全有機炭素計を用いて分析した結果、反応液のTOC値は12%しか減少していなかった。また、実施例6で塩化第一銅を添加しない場合には反応液のTOC値が41%しか減少しなかった。

【0031】

【発明の効果】本発明は以上説明したように、深刻な水質汚染に対処して、活性汚泥法では処理にくい農薬や有機溶剤（特にハロカーボン）、界面活性剤（特に側鎖の付いたもの）などを温和な条件で容易にかつ迅速に処理できる経済的な廃水処理方法を提供するものである。内側に酸化チタン膜を被覆した容器に廃水などの被処理水を入れ、過酸化水素と銅イオンまたは銅塩を添加して太陽光などの光を照射すること、あるいは、銅イオンを添加した酸化チタン膜を内側に被覆した容器に被処理水と過酸化水素を入れて加熱あるいは無加熱で光を照射することにより、被処理水に含まれていた有機物を速やかに炭酸ガスと水などに分解し、浄化された水を得ることができる。本発明による方法で用いられる過酸化水素は安価であり、使用される銅塩は極く微量で、銅イオンを含んだ廃液も利用できるため、非常に経済的である。また、本発明による廃水処理プロセスを行って難分解性の物質を分解した後、活性汚泥法による水処理を行えば、水の浄化効果がさらに大きい。